ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUIMICAS

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

"MAGÍSTER EN GESTION AMBIENTAL"

TEMA:

AUTOR:

<OMAR ALVARADO CADENA>

Guayaquil - Ecuador

<<2023>>

RESUMEN

La Antártida es el continente más frío y seco del mundo es de gran importancia para la investigación científica debido a su singularidad y diversidad biológica. La Antártida contiene el 90% del hielo de la Tierra, lo que la convierte en una reserva vital de agua dulce. Sin embargo, este ecosistema no esta exento de influencia antropogénica como la contaminación por mercurio que amenaza a la fauna que habita en este continente. Su fauna incluye pingüinos, ballenas, focas, albatros, elefantes marinos entre otros. Los elefantes marinos del sur son una de las especies más grandes de pinnípedos y juegan un papel importante en el equilibrio ecológico de la región como indicadores del estado de salud del ecosistema antártico y son importantes para el ecosistema porque son depredadores topes y controlan las poblaciones de sus presas. El mercurio es un elemento químico tóxico que puede acumularse en el medio ambiente y afectar a los organismos vivos puede afectar gravemente la salud de los elefantes marinos del sur. El mercurio puede acumularse en los tejidos de los animales a lo largo del tiempo y causar daños en su sistema nervioso y en otros órganos vitales. En este estudio, se reporta valores promedio de mercurio total en muestras de pelo de=1.27 mg/kg ±1.01 lo cual no representa ningún riesgo, sin embargo, un organismo sobrepasó el umbral de afectación al sistema neurológico (5.4 mg/Kg). La conservación de esta especie es importante para mantener la biodiversidad de la Antártida y proteger el equilibrio ecológico de la región.

Palabras claves: Antártida, elefantes marinos, mercurio

ABSTRACT

Antarctic is the coldest and driest continent in the world and is of great importance for scientific research due to its uniqueness and biological diversity. Antarctic contains 90% of the Earth's ice, making it a vital reservoir of fresh water. Its fauna includes diverse species of penguins, whales, seals, albatrosses, elephant seals and others. Southern elephant seals are one of the largest species of pinnipeds and play an important role in the ecological balance of the region as indicators of the health of the Antarctic ecosystem and are important to the ecosystem because they are top predators and control the populations of their prey. Mercury is a toxic chemical element that can accumulate in the environment and affect living organisms and can seriously affect the health of southern elephant seals. Mercury can accumulate in the animals' tissues over time and cause damage to their nervous system and other vital organs. In this study we found average values of total mercury in hair samples of=1.27 mg/kg ±1.01 which does not represent any risk, however we did find values that represent low risk. The conservation of this species is important to maintain the biodiversity of Antarctic and protect the ecological balance of the region.

Keywords Antarctic elephant seals mercury

DEDICATORIA

A mi querida esposa Jessenia Jaramillo Márquez por su amor y sobre todo por su apoyo incondicional que me ha brindado a lo largo de nuestro matrimonio, A mí querido hijo Leonardo Alvarado Jaramillo quien es el motor que me impulsa a continuar días tras día por último a mis padres que con su ejemplo de constancia y superación son mi modelo por seguir.

AGRADECIMIENTO

A Dios por permitirme culminar una meta más en mi vida.

A mis Padres, por la paciencia, esfuerzo, amor y sobre todo por el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida.

Al Instituto Antártico Ecuatoriano por patrocinar esta investigación y hacer más placentera la estadía en el continente Antártico.

A mi alma mater la ESPOL, sobre todo a la Facultad de Ciencias de la vida y en especial a la Dra. Paola Calle Delgado por toda su confianza y apoyo brindado durante todos estos años de carrera profesional.

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de Titulación me corresponde exclusivamente y ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría. El patrimonio intelectual del mismo corresponde exclusivamente a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

Omar Alvarado Cadena

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

M.Sc. Francesca Escala Benites

PRESIDENTE

Paola Calle Delgado. Ph.D

TUTOR

M.Sc. Jenny Venegas Gallo

ABREVIATURAS O SIGLAS

g	Gramos		
Kg	Kilogramos		
Km	Kilómetros		
m	Metros		
°C	Grados Celsius		
SRM	Estándar Reference Material		
Hg	Mercurio		
CH₃Hg	Metil mercurio		
CAS	Chemical Abstracts Service		
INAE	Instituto Antártico Ecuatoriano		
COPs	Contaminante Orgánico Persistente		
THg	Mercurio Total		
USEPA	La Agencia de Protección Ambiental		
DMA	Analizador Directo de Mercurio		

TABLA DE CONTENIDO

CAI	.PÍTULO 1	1
1.IN	NTRODUCCIÓN	1
1.	Antecedentes	1
1.2	P. Descripción del problema	2
1.3	S Objetivos	3
Ade	emás de los objetivos específicos:	3
1.4	Hipótesis	4
1.5	6 Alcance	4
CAI	.PÍTULO 2	5
2	MARCO TEÓRICO	5
2.1	Ecosistema Antártico	5
2	2.2 Elefantes Marinos	7
	Mercurio	
	PITULO 3	
	Metodología	
	2 Recolección de Muestras PÍTULO 4	
	RESULTADOS	
	.PÍTULO 5	
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
6.	Referencias	
6.	Apéndices y anexos	

LISTADO DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1	Foto de la foca de Weddell.	6
Figura 2.2	Foto de la foca Leopardo.	6
Figura 2.3	Foto del elefante marino del sur.	7
Figura 2.4	Haren de elefantes marinos.	9
Figura 3.1	Mapa con los sitios de muestreo.	13
Figura 3.2	Muestra de pelo de elefante marino.	15
Figura 4.1	Valores promedio de concentración de mercurio total.	16

LISTADO DE TABLAS

		Página
Tabla 3.1	Resultados del Standard Reference Material	29
Tabla 3.2	Promedios de blancos obtenidos de las diferentes muestras	29
Tabla 4.1	Mercurio total en muestras de pelos de elefantes marinos	29
Tabla 4.2	Concentraciones de mercurio total reportadas por otros autores	30

CAPÍTULO 1

1.INTRODUCCIÓN

1. Antecedentes

El elefante marino del sur (*Mirounga leonina*) es una especie de mamífero pinnípedo que se encuentra en el hemisferio sur, en las aguas frías de la Antártida, subantárticas e islas del océano Pacífico y Atlántico. Es uno de los mamíferos marinos más grandes del mundo. La especie ha sido objeto de preocupación por su conservación, especialmente debido a la caza comercial de los siglos XIX y XX, lo que llevó a una disminución significativa de su población. Actualmente, se encuentran protegidos por la ley en las que se prohíbe su caza y se promueve su conservación. A pesar de esto, la especie aún enfrenta amenazas como la contaminación, el cambio climático y la competencia con la pesca comercial. Por lo tanto, es importante seguir investigando y monitoreando la salud y la población de los elefantes marinos del sur para garantizar su supervivencia a largo plazo. Al presente existen diversos trabajos de investigación relacionados con contaminantes (Bargagli 2005) ya sean orgánicos (pesticidas, COP's entre otros.) o inorgánicos (metales pesados etc.) que se han llevado a cabo en mamíferos marinos que se encuentran al tope de su cadena alimenticia, ejemplo la orca (Orcinus orca), los osos polares (Ursus maritimus) o las morsas (Odobenus rosmarus) entre otros pero todos estos estudios se han realizado en el hemisferio norte, y un gran porcentaje de esos estudios implica sacrificar al animal para poder obtener las muestras o sino conllevan una interacción directa sobre ellos (Andvik,2020), lo cual podría causar stress y sobre todo estas acciones perturban a los individuos, por tal motivo para evitar estos impactos se emplean métodos no invasivos como en este caso con el uso del pelo del elefante marino (M. leonina) que se desprende en la fase de muda durante el verano austral y utilizarlo como biomarcador de la bioacumulación de mercurio en esta especie. Estos estudios son importantes para evaluar el impacto de las actividades humanas en la salud y el bienestar de los animales marinos, y para informar la toma de decisiones en materia de conservación y gestión de recursos marinos.

1.2 Descripción del problema

El continente Antártico se encuentra ubicado en el extremo sur del globo terráqueo, constituido mayormente por glaciares. Este continente no se encuentra habitado por el hombre y su presencia es permitida únicamente con fines de investigación o para acciones dedicadas a la paz según lo establece el Tratado Antártico (Bargagli 2008).

La mayoría de las personas consideran a la Antártida como el último lugar verdaderamente prístino del mundo, completamente aislado e inhóspito para el ser humano, pero en realidad no es así, y al igual que otras zonas distantes del planeta no escapa del impacto antropogénico ya que se han reportado la presencia de diversos contaminantes como pesticidas organoclorados en especial el diclorodifeniltricloroetano reportado desde la década de los 60 (Sladen et al 1963).

En las regiones polares los contaminantes se condensan, se sedimentan y/o precipitan luego debido a las bajas temperaturas y a largas temporadas de oscuridad se reducen y/o bloquean la evaporación de los contaminantes; y quedan atrapados en el hielo (Carsoloni S, Focardi ,2000). Con la llegada del verano este hielo se derrite y los contaminantes son nuevamente liberados al ambiente incorporándose a las cadenas tróficas acumulándose en los tejidos de los organismos y potencialmente biomagnificables (Shroeder et al 1998).

El mercurio resultante de fuentes antropogénicos y/o de fuentes naturales (ie: erupciones volcánicas) que se encuentran en la atmósfera están en su estado gaseoso (Hg ⁰) con un lapso de vida largo (Corsolini et al, 2006). El vapor de mercurio puede ser trasladado por grandes trayectosdesde su punto de introducción lo que da lugar a ciclos globales de transporte (Corsolini et al, 2006; Walker 2001; Calle 2015)

El mercurio ya depositado en los ecosistemas acuáticos o terrestres puede difundirse de nuevo pasando otra vez a la atmósfera, con esto el mercurio reúne las características de un contaminante persistente (Walker 2001). En sedimentos anaeróbicos y ácidos, el mercurio inorgánico puede convertirse en mercurio orgánico o metil mercurio (CH₃Hg) por la acción de bacterias sulfurosas (Walker

2001). El mercurio orgánico es la forma más toxica del mercurio ya que afecta al sistema nervioso central además de ser altamente bioacumulable en redes tróficas marinas endonde puede alcanzar niveles tóxicos.

El elefante marino del sur (*M. leonina*) es el pinnípedo más pesado del mundo. La característica más llamativa de esta especie es el pronunciado dimorfismo sexual, los machos pesan entre 8 y 10 veces más que las hembras (Ling, J.K., and Bryden 1981). Hay otras diferencias sexuales secundarias pronunciadas en la morfología, todas las cuales están relacionadas con la estrategia de apareamiento altamente poligámicas de la especie. El más notable de estos es la gran probóscide del macho que juega un papel clave en las demostraciones de dominación con otros machos (Sanvito et al, 2007).

Los elefantes marinos pasan más del 80% de su ciclo anual en mar, haciendo largas migraciones a zonas favorables de forrajeo y alimentación para construir las reservas de grasa necesarias para soportar la fase de reproducción y la muda (Van den Hoff, J. (2001). Se alimentan de calamares y peces de aguas profundas (Daneri, G.A., and Carlini, A.R. (2002) y, como resultado, han desarrollado la notable capacidad para sumergirse a profundidades superiores a 1500 m y soportar hasta 120 minutos. Pueden verse afectados al ser de la cadena alimenticia biomagnificando mercurio el cual podría afectar su sistema inmunológico y disminuir la población de este organismo (Drietz 2013) (Bargagli 2008) (Calle et al 2015).

1.3 Objetivos.

Evaluar la concentración de mercurio total empleando métodos no invasivos en los elefantes marinos (*Mirounga leonina*) durante el verano del 2020 determinando posibles efectos adversos en su salud.

Además de los objetivos específicos:

- 1. Determinar la concentración de mercurio total en muestras de pelo del elefante marino (*M. leonina*) de la Península Antártica
- Evaluar ecotoxicológimente los riesgos en la salud que los niveles de mercurio total pueden ocasionar en el elefante marino.

1.4 Hipótesis

El presente proyecto tiene como hipótesis alterna demostrar la presencia de mercurio total y el riesgo en la salud que este contaminante puede ocasionar en la población de elefantes marinos del sur (*M. leonina*) en la Península Antártica.

1.5 Alcance

.

La fase de campo del proyecto se desarrolló en el verano austral del 2020, en la isla Greenwich de la Península Antártica en los alrededores de la estación científica ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado, es decir, las muestras fueron recolectadas y llevadas al laboratorio de Investigaciones Toxicológicas y Salud Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Vida de la ESPOL. Las muestras fueron tomadas en la zona de descanso de los elefantes marinos en la isla Barrientos de la península Antártica. El análisis de mercurio total se realizó en la ESPOL durante el año 2022

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Ecosistema Antártico.

La Antártida es el cuarto continente más extenso del mundo y su limitada población temporal está autorizada para fines científicos. Durante la época invernal la Antártida puede fácilmente dobla su tamaño por la gran cantidad de hielo que se forma en su perímetro al congelarse el mar, mientras que durante el verano austral algunas zonas costeras permanecen libres de hielo (Bargagli, 2008).

La Antártida es el continente que presenta una mayor altura media (el punto más alto es el macizo Vinson, 4892m. Dicha altura, junto con los otros factores como la posición geográfica del continente, factores astronómicos y la cubierta de hielo determinan las características del clima antártico (Bargagli, 2005).

La existencia de la Antártida es crucial para el movimiento de las corrientes de aire a nivel planetario y para el establecimiento de zonas con diferente gradiente de presión responsable del clima a nivel mundial. Las características climáticas de la Antártida son también responsables del mantenimiento de las corrientes oceánicas a partir de las diferencias de temperatura y salinidad del agua (Benninghoff 1987).

La importancia de la preservación de la Antártida, considerada como una gran reserva natural mundial (Bargagli, 2008), radica por lo tanto en su influencia en el equilibrio global del planeta. Sin embargo y a pesar de su lejanía, los ecosistemas antárticos son especialmente sensibles frente a los cambios globales. (Croxall et al., 2002; Smetacek & Nicol, 2005).

El continente antártico no se escapa a los contaminantes que el hombre ha emitido durante décadas. El cambio climático o el crecimiento urbanístico e industrial y el aumento poblacional principalmente de los países de hemisferio sur, pueden aumentar la deposición e impacto de la contaminación antropogénica en la Antártida.

(Bargagli, 2008). Desde los años 90 se comenzó a detectar aumentos significativos en los niveles de contaminantes en relación con las estaciones o bases científicas y/o por actividades antropogénicas relacionadas, con accidentes y vertidos aislados, más los impactos del crecimiento del turismo (Vodopivez & Curtosi, 1998). Con respecto al turismo se habla de un crecimiento exponencial de los viajes aéreos y marítimos de turistas a la Antártida, fundamentalmente en el extremo norte de la península Antártica y en las islas Shetland del sur lo que podría ocasionar un impacto sobre las especies que habitan en este ecosistema (Pardo y Nieto 2016).

En la Antártida existen 13 especies de cetáceos y 6 especies de pinnípedos que estos a su vez corresponden al 20% de la diversidad de mamíferos marinos de todo el mundo, adicionalmente de las 6 especies de pinnípedos que residen en las costas del sur, de los 4 son endémicos de la zona antártica, una de ellas son los elefantes marinos del sur (*M. leonina*), cuya población estimada es de 325.000 individuos y se encuentra en el estado de preocupación menor según la a Lista Roja de Especies Amenazadas de la UICN (Hofmeyr, 2015).



Figura 2.1 y 2.2 Fotos de diverentes mamíferos marinos, foto 1 foca de Weddell (*Leptonychotes weddellii*), foto 2 foca leopardo (*Hydrurga leptonyx*).

2.2 Elefantes Marinos

Existen dos especies de elefantes del género Mirounga el elefante marino del norte (*M. angustirostris*) y el elefante marino del sur (*M leonina*). El macho de la especie *M leonina* es el pinnípedo de mayor peso (6000Kg) que existe en la actualidad (Mc Ginnis ,Scusterman 1981).

Los elefantes marinos del sur tienen un rango de distribución más extenso, con sitios de reproducción en islas dispersas alrededor del círculo polar antártico y de la Península Antártica. Las crías muy ocasionales incluso nacen en el continente antártico. El rango se extiende hacia el norte a la Patagonia y las Islas Malvinas (Las Malvinas) (Lewis et al., 2006a).

Los elefantes marinos permanecen más del 80% del año en el mar, efectuando largas migraciones a zonas de alimentación favorables y alimentándose intensamente para acumular las reservas de grasa necesarias para pasar la etapa de reproducción y de la muda (Van den Hoff, 2001).



Figura 2.3 Elefante marino del sur (*Mirounga leonina*).

Varios reportes han indicado que cuando los elefantes marinos del sur no están en tierra durante la temporada de reproducción o para su muda anual, pasan la a mayor parte del tiempo en aguas del océano Austral, Hay cierta separación de áreas de alimentación entre los sexos, ejemplo los machos tienden a alimentarse más en aguas de la plataforma continental, mientras que las hembras usan aguas libres de hielo, moviéndose hacia el norte a medida que el hielo se avanza durante los meses de invierno (Hindell et al., 2016).

Durante la migración invernal de 8 meses de duración los elefantes marinos pueden hacer viajes de 8000 a 10 000 km. Los elefantes marinos pasan hasta el 90% del tiempo sumergidos, la mayor parte en en busca de comida, en profundidades de más de 200m. Una serie de adaptaciones y comportamientos morfológicos y fisiológicos hacen que esto, y el ayuno prolongado en tierra sea posible (Lester y Costa, 2006).

Por lo general, todos los pinnípedos tienen una muda anual inusual, lo que implica el desprendimiento de tejido epidérmico además del cabello. Los ricos suministros de sangre requeridos en la superficie del cuerpo para la nueva piel y el pelo, requiere que los animales abandonen el agua para conservar el calor corporal. Por lo tanto, los elefantes marinos pasan de 3 a 5 semanas ayunando en tierra durante este tiempo consumen la grasa almacenada (Champagne et al., 2006). El momento de la muda varía de acuerdo con la edad y sexo de los organismos (Kirkman et al 2004).

Ambas especies de elefantes marinos son muy polígamos, con grandes, machos dominantes (machos alfa) que gobiernan grandes agregaciones de hembras conocidas como "harenes" (Lester y Costa 2006). La competencia entre los machos por la posición alfa es intensa y conduce a peleas exageradas. EL macho ganador tendrá acceso casi exclusivo a los harenes que pueden constar hasta de 100 hembras, (Sanvito et al., 2007b).

Este tipo de pinnípedos han demostrado tener una distribución circumpolar y su principal sitio de reproducción se da especialmente en las zonas subantárticas (Península e Islas Shetetland del sur). Su dieta se basa la constituyen diferentes

especies de cefalópodos en especial el calamar *Psychroteuthis glacialis* y en menor grado peces óseos de la familia Nototenidae y en menor ocurrencia los pulpos.

Por su distribución localizada (zona circumpolar) y siendo organismos topes de la cadena alimenticia, hacen de *M. leonina* un organismo que puede ser utilizado como centinela de la contaminación por mercurio total y del posible riesgo que su población y otras pueden tener ante la exposición por mercurio. Sin embargo, realizar estudios toxicológicos en estos mamíferos marinos tiene muchas limitaciones debido a que esta especie está legalmente protegida por el protocolo de protección ambiental dentro del tratado antártico, que dificulta poder determinar la concentración de contaminantes directamente en diferentes órganos de dicho mamífero marino. Por lo tanto, este estudio se enfoca en protocolos no invasivos empleando el pelaje para poder evaluar los niveles de mercurio total (Fossi y Marsili 1997), utilizando su propio pelaje como biomarcador de la Bioconcentración de mercurio (Andrade 2007).



Figura 2.4. Haren de elefantes marinos hembra en su sitio de descanso, además se observa la fase de muda que presentan las hembras.

2.3 Mercurio

El mercurio (Hg), CAS 7439-97-6, es un metal pesado que ha sido usado durante siglos en la dualidad medicina-veneno y que, en la actualidad, se emplea con diversos propósitos comerciales e industriales (Broussard et al., 2002). Es un elemento metálico que se puede distinguir fácilmente de otros compuestos ya que es el único metal líquido a temperatura ambiente y posee una presión de vapor relativamente alta, por lo que pasa fácilmente a la atmósfera, todo el mercurio proveniente de fuentes antropogénicas y/o de fuentes naturales que está presente en la atmósfera lo hace en su forma gaseosa (Hg⁰) con un tiempo de vida largo (Corsolini 2006). El vapor de mercurio puede ser transportado a gran distancia de su punto de introducción lo que da lugar a ciclos globales de transporte (Lambert et al 1990, Walker et al 2001).

El mercurio ya depositado en los ecosistemas acuáticos o terrestres puede vaporizarse de nuevo pasando otra vez a la atmósfera, con esto el mercurio reúne las características de un contaminante persistente. En sedimentos anaeróbicos y ácidos, el mercurio inorgánico puede convertirse en mercurio orgánico o metil mercurio (CH₃Hg) por la acción de bacterias sulfurosas. El mercurio orgánico es altamente bioacumulable en redes tróficas marinas en donde puede alcanzar niveles tóxicos.

El mercurio es un elemento no esencial que se encuentra en tres estados de oxidación con diferentes características: Hgº o elemental, Hg¹¹ o mercurio Hg¹² o mercúrico. La mayor parte del mercurio presente en el medio ambiente, excepto en la atmosfera se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas, y compuestos organomercúricos. Estos últimos son las más relevantes a nivel ambiental por su capacidad de Bioacumulación y su gran potencial de biomagnificación en las cadenas tróficas, especialmente en ambientes acuáticos. (Hintelmann, 2010).

Las fuentes naturales de mercurio provienen de la evaporación del elemento desde la superficie terrestre superficie de los océanos y de aguas continentales así como de las emisiones desde la biosfera y las emisiones volcánicas (Mason RP, Sheu G. 2002).

Debido a su persistencia en el ambiente y magnificación en las cadenas tróficas acuáticas, el mercurio puede contaminar incluso zonas muy remotas y alejadas de las fuentes antropogénicas, así como las regiones polares, a las que el metal llega principalmente a través de las corrientes atmosféricas. Esto es debido a que el mercurio en el ambiente tiene un comportamiento muy parecido al de los compuestos orgánicos persistentes (Bargagli, 2008).

El mercurio elemental tiene una vida media larga en la atmósfera y puede transportarse por largas distancias antes de formar especies reactivas y depositarse en la superficie a través de procesos húmedos y secos, desde donde podrá reemitirse a atmósfera o formar compuestos más tóxicos y persistentes como el metilmercurio (Eisler 2008).

El mercurio es un contaminante que puede venir de fuentes antropogénicas como de fuentes naturales y en su estado gaseoso puede permanecer mucho tiempo en la atmósfera y puede depositarse tanto en ecosistemas terrestres como en ecosistemas acuáticos (Nriagu y Pacyna, 1988).

Una vez presente en estos ecosistemas este metal puede volver a pasar a la atmósfera asumiendo características de un contaminante global similares a las de un contaminante orgánico persistente (COPs) que puede ser transportado tanto atmosféricamente como por las corrientes oceánicas alrededor del mundo, ya que los océanos juegan un papel importante en el ciclo global del mercurio (Nriagu y Pacyna, 1988; Fitzgerald, 1986) incluyendo zonas desoladas y regiones remotas como las regiones polares y sub polares (Fitzgerald et al 1998).

En las regiones polares los contaminantes se condensan y se sedimentan y/o precipitan luego debido a las bajas temperaturas y a largas temporadas de oscuridad se reduce y/o bloquea la evaporación de los contaminantes además que se disminuye sus tazas de degradación; y quedan atrapados en el hielo (Carsoloni 200). Con la llegada del verano este hielo se derrite y los contaminantes son nuevamente liberados al ambiente incorporándose a las cadenas tróficas acumulándose en los tejidos de los organismos y potencialmente biomagnificables (Shroeder et al 2004).

Por lo tanto, es necesario comprobar si el mercurio está presente en organismos tope de la cadena alimenticia del ecosistema Antártico como el elefante marino (*M. leonina*) mediante el uso de un biomarcador de bioconcentración como el pelo. El uso del pelo como biomarcador se debe a que el 97,5% del mercurio total presente en el pelo de diversos mamíferos marinos está en su forma orgánica es decir metilmercurio (Dietz el al 2011) por lo que podríamos indicar que este mercurio viene de la alimentación.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1 Sitio de muestro

La estación científica Pedro Vicente Maldonado está ubicada en la Punta Fort William de la Isla Greenwich en el archipiélago de las Islas Shetland del Sur que está separado del continente Sudamericano por el paso Drake y de la península Antártica por el estrecho de Bransfiled. Este archipiélago está conformado por once islas mayores ubicadas en la zona más meridional de la región de la Antártida Marítima (Bargagli 2008).

En el presente estudio se recolectaron muestras en dos Isla del Archipiélago Shetland del Sur, en la Punta Fort William – Isla Greenwich (Bahía Chile) y en la Isla Barrientos, en el verano austral del 2020.

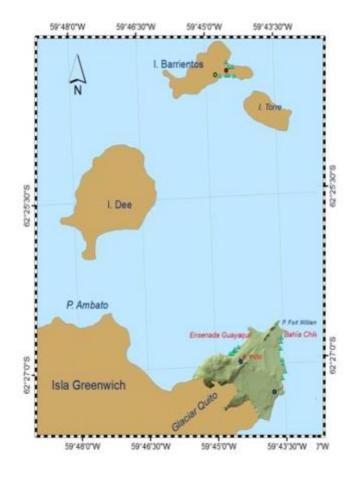


Figura 3.1 Mapa con los sitios de muestreo (Isla Greenwich e Isla Barrientos) en la Isla Greenwich se encuentra la estación cientifica Pedro Vicente Maldonado.

3.2 Recolección de Muestras

Las muestras fueron recolectadas siguiendo los senderos de accesos establecidos por el INAE para la Punta Fort Williams y para la Isla Barrientos las muestras fueron tomadas a lo largo de la línea costera o en los sitios de descanso de mamíferos marinos, en este caso en la zona conocida como elefantera.

3.2.1 Muestras de Pelos

Para la recolección de las muestras de pelo del elefante marino, se procedió primero a identificar y con la ayuda de un gps a georreferenciar los sitios de descanso, despues se identificaba si los individuos presentes estaban en proceso de muda para poder visitar los sitios de descanso frecuentemente hasta poder obtener las muestras de pielo y pelo que se les caían debido a la muda estacional, en ningún caso se tuvo contacto directo con el animal, una vez obtenida la muestra se la procedió almacenar en fundas de papel moneda hasta su posterior transporte al laboratorio.

3.3 Análisis de mercurio Total (THg)

Los análisis de mercurio fueron realizados con la ayuda del Analizador Directo de Mercurio DMA-80, el cual permite realizar análisis directos de niveles trazas de mercurio total en muchas matrices ambientales. Muestras sólidas o líquidas son pesadas e introducidas al equipo. Todos los valores de mercurio reportado en esta investigación están expresados como mercurio total, empleando el método 7473 de la USEPA.

3.3.1 Mercurio en pelos de elefantes marinos

Antes de proceder con la medición del contenido de mercurio total en las muestras de pelo estas fueron lavadas con una solución de alconox (al 1 %) y luego con la ayuda de una piceta se las enjuagó con abundante agua ultra pura

con la finalidad de eliminar la contaminación externa adherida a la Una vez lavada se secaron en la estufa a 50 °C durante 48 horas (Peterson S et al 2016).



Figura 3.2 Muestra de pelo de elefante marino listas para ser analizadas en el DMA – 80.

El contenido de mercurio total en los pelos de elefante marino fue analizado en alícuotas de 30 — 50 mg por duplicado utilizando el siguiente método en el DMA 80: temperatura de inicio de operación (200°C), temperatura de combustión (200°C), temperatura del catalizador (650°C) y temperatura del amalgamador (650°C).

El control de calidad se realizó mediante el análisis de la concentración de mercurio del material estándar de referencia 2702 (NIST) y del material certificado de referencia DORM 4 (CRM Fish protein homogenized). Además, se midieron blancos entre muestras (ver Tabla 3.1 y tabla 3.2).

CAPÍTULO 4

4.1RESULTADOS

4.1.1 Mercurio en Elefantes marinos

En total se analizaron 40 muestras de pelos de elefantes marinos, 14 correspondientes a la Elefantera 1, 14 para la Elefantera 2 y 12 para la Elefantera 3. Los valores promedio de la concentración de mercurio total encontrado en las muestras de pelo de los elefantes marinos del sur fueron: Elefantera 1: 1.397 mg/kg \pm 0.45; Elefantera 2: 0.742 mg/kg \pm 0,32 y para la Elefantera 3: 1.7199 mg/kg \pm 1.63. (Ver tabla 4.1)

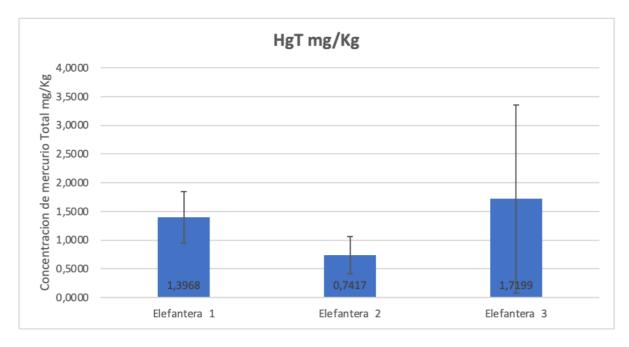


Figura 4.1. Representa los valores promedio de concentración de mercurio total para las elefanteras (Elefantera 1 n=14, Elefantera 2 n= 14 y para la Elefantera 3 n= 12). Las barras de error representan la desviación estándar.

Para la elefantera 3 se encontró un valor de 6.9 mg/Kg de mercurio total lo que probablemente sea por la presencia de individuos de mayor tamaño o de mayor edad.

En promedio la concentración de mercurio total para las muestras de pelo del elefante marino del sur presente en la isla Barrientos es de 1.27 mg/kg ±1.01. Se comparó los resultados de mercurio total de este proyecto con resultados de mercurio no publicados en sedimento de la isla Barrientos en la misma época (0,012 mg/kg ± 0,002) con la finalidad de ver si el mercurio en los elefantes marino podría proceder del sedimento, en tal caso los valores en sedimento son valores muy bajos 2 órdenes de magnitud más bajo.

Las concentraciones de mercurio total reportados en este estudio son menores que las reportadas (3.6 \pm 0.8. mg / kg de peso seco) en los elefantes marinos del norte (*M. angustirostris*) por Cossaboon et al 2015 pero los valores de esta tesis son similares a las concentraciones reportadas (1.654 \pm 0.734mg / kg de peso seco) en la misma especie en Hanna Point, cerca de la base antártica búlgara en la isla Livingston por Matías et al. (Ver tabla 4.2).

Por otra parte, se comparó con el valor umbral de 5.4 mg/kg de mercurio total para muestras de cabello reportado para mamíferos marinos (osos polares), valor en el cual se observa una reducción de los niveles del receptor NMDA (N-metil-D-aspartato) y del estado de metilación del ADN genómico en el tronco encefálico. Estos receptores están relacionados con el desarrollo y la plasticidad neural, los procesos de aprendizaje y memoria.

En nuestro estudio solo una muestra estuvo por encima de ese valor 6.90 mg/Kg (en la Elefantera 3), lo que en el futuro podría traer problemas con esa población de elefantes marinos (Dietz et al 2013, Dietz et al 2021).

Por lo tanto, se debe continuar con estos estudios y evaluar un mayor número de muestras identificando además el sexo y la edad de los elefantes, ya que estos parámetros que podrían influir en la bioacumulación de mercurio (McHuron et al 2015). El tiempo de forrajeo y de muda también podrían influir en la bioacumulación de este contaminante, (Peterson et al 2018) además debemos de considerar si las hembras muestreadas recién dieron a luz a sus crías ya que esto seguramente ocasionaría una baja en sus niveles de mercurio que pudo haber sido pasado a las crías (McHuron et al 2015).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En conclusión, trabajar con mamíferos marinos y sobre todo en ambientes extremos como las regiones polares siempre será difícil y complejo, ya que la oportunidad para poder obtener una muestra implica tener contacto directo con ellos lo que siempre ocasionará algún tipo de impacto. Las muestras de pelo representan un buen biomarcador de exposición al mercurio ya que el pelo acumula Hg orgánico de la sangre y puede ser recolectados a través de métodos de muestreo mínimamente invasivos.

Para nuestro estudio la concentración en promedio fue de 1.27 mg/kg ±1.01, el cual no representa ningún tipo de riesgo, pero se encontró una muestra que sobrepasa ese umbral lo cual indicaría que la población si pudiera ser suceptible a la contaminación por mercurio en un futuro cercano. Es necesario que para futuros estudios determinen las diferencias de bioacumulación de mercurio entre el sexo, edad, forrajeo y muda en los elefantes marinos, ya que todos estos parámetros pueden influir en la bioacumulación de este contaminante.

Después de concluir el trabajo de investigación puedo recomendar lo siguiente:

- 1. Continuar con los muestreos en la Península Antártica para determinar cambios en los niveles de mercurio total a través del tiempo. Así mismo el monitoreo debe incluir otros metales pesados como plomo, cadmio y en lo posible incluir contaminantes orgánicos persistentes.
- 2. Se debe implementar un programa de monitoreo para los elefantes marinos del sur que incluya otros sitios de descansos ubicados en las islas Shetland del sur: la Isla Rey Jorge, isla Robert, Isla Livingston, isla Decepción, y además que

los muestreo sean más prolongados, ya que los procesos de muda se llevan acabo desde comienzos de Diciembre hasta el mes de Abril.

3. Se debe explorar la concentración en otras especies de mamíferos marinos, como los Lobo de dos pelos (*Arctocephalus sp*), foca de weddeel (*Leptonychotes weddellii*) y foca leopardo (*Hydrurga leptonyx*) que han sido reportados en las islas de la península Antártica, para tener una mejor visión de como el mercurio esta afectando a los pinnípedos en la península Antártica.

6. Referencias

Andrade, S., Carlini, A. R., Vodopivez, C., & Poljak, S. (2007). Heavy metals in molted fur of the southern elephant seal *Mirounga leonina*. Marine Pollution Bulletin, 54(5), 602–605. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.12.006

Andvik, C., Jourdain, E., Ruus, A. et al. Preying on seals pushes killer whales from Norway above pollution effects thresholds. Sci Rep 10, 11888 (2020).

Bargagli, R., 2005a. Antarctic Ecosystems: Environmental Contamination, Climate Change and Human Impact. Springer-Verlag, Berlin.

Bargagli, R., 2008. Environmental Contamination in Antarctic ecosystems. Science of the Total Environmental 400,212-226.

Benninghoff, W. S. (1987). The Antarctic ecosystem. Environment International, 13(1), 9–14. doi:10.1016/0160-4120(87)90037-7

Broussard, L., Hammett-Stabler, C., Winecker, R., Ropero-Miller, J, 2002. The toxicology of mercury. Laboratory Medicine 33, 614-625.

Brown, T. M., Macdonald, R. W., Muir, D. C. G., & Letcher, R. J. (2018). The distribution and trends of persistent organic pollutants and mercury in marine mammals from Canada's Eastern Arctic. In Science of the Total Environment (Vol. 618, pp. 500–517). Elsevier B.V.

Carsolini, S., Covaci, A., Ademollo, N., Focardi, S., Schepens, P., 2006. Occurrences of organochlorine pesticide (OCPs) and their enantiometric signature, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in

the Adélie penguin food web, Antarctica Environmental Pollution 140, 371-382.

Carsoloni S, Focardi S. 2000. Bioconcentration of polychlorinated biphenyls in the pelagic food chain of the Ross Sea en Faranda F, Guglielmo L, Ianora A Ross Sea Ecology: 575 – 584.

Calle, P., Alvarado, O., Monserrate, L., Cevallos, J. M., Calle, N., & Alava, J. J. (2015). Mercury accumulation in sediments and seabird feathers from the Antarctic Peninsula. Marine Pollution Bulletin, 91(2), 410–417. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.009.

Cipro, C. V. Z., Montone, R. C., & Bustamante, P. (2017). Mercury in the ecosystem of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica: Occurrence and trophic distribution. Marine Pollution Bulletin, 114(1), 564–570.

Cossaboon, J. M., Ganguli, P. M., & Flegal, A. R. (2015). Mercury offloaded in Northern elephant seal hair affects coastal seawater surrounding rookery. Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(39), 12058–12062. doi:10.1073/pnas.1506520112.

Croxall, J.P., Trathan, P.N., Murphy, E.J., 2002. Environmental change and Antarctic seabird populations. Science 297, 1510- 1514.

Daneri, G.A., and Carlini, A.R. (2002). Fish prey of southern elephant seals, Mirounga leonina, at King George Island. Polar Biol. 25, 739–743.

Daneri, G. A., Carlini, A. R., Marschoff, E. R., Harrington, A., Negrete, J., Mennucci, J. A., & Márquez, M. E. I. (2014). The feeding habits of the

Southern elephant seal, Mirounga leonina, at Isla 25 de Mayo/King George Island, South Shetland Islands. Polar Biology, 38(5), 665–676. doi:10.1007/s00300-014-1629-0.

Dietz, R., Sonne, C., Basu, N., Braune, B., O'Hara, T., Letcher, R. J. Aars, J. (2013). What are the toxicological effects of mercury in Arctic biota? Science of The Total Environment, 443, 775–790. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.046.

Dietz, R., Fort, J., Sonne, C., Albert, C., Bustnes, J. O., Christensen, T. K., Eulaers, I. (2021). A risk assessment of the effects of mercury on Baltic Sea, Greater North Sea and North Atlantic wildlife, fish and bivalves. Environment International, 146, 106178. doi:10.1016/j.envint.2020.106178.

Eisle. R. 2006. Mercury: Hazards to living organismis. Taylor and Francis Group, Boca Raton, FI 185-204.

Fitzgerald WF. 1986. Cycling of mercury between the atmosphere and oceans. Reidel Publishing Company: 363 – 408.

Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP, Nater EA. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remotes areas. *Environmental Science Technology* 32: 1-7.

Fossi, M.C., Marsili, L., 1997. The use of non-destructive biomarkers in the study of marine mammals. Biomarkers 2, 205–216.

Gray, R., Canfield, P., & Rogers, T. (2008). Trace element analysis in the serum and hair of Antarctic leopard seal, Hydrurga leptonyx, and Weddell

seal, Leptonychotes weddellii. Science of the Total Environment, 399(1–3), 202–215.

Habran, S., Debier, C., Crocker, D. E., Houser, D. S., & Das, K. (2011). Blood dynamics of mercury and selenium in northern elephant seals during the lactation period. Environmental Pollution, 159(10), 2523–2529. doi:10.1016/j.envpol.2011.06.019.

Hindell, M. A. (2018). Elephant Seals. Encyclopedia of Marine Mammals, 303–307. doi:10.1016/b978-0-12-804327-1.00115-1

Hintelmann, H., 2010. Organomercurials. Their formation and pathways in the environment. Metal lons in Life Sciencies 7, 365- 401.

Hofmeyr, G.J.G. (2015). *Mirounga leonina*. The IUCN Red List of Threatened Species 2015. Downloaded 01 Dec 2016.

IAATO, 2001. International Association of Antarctica Tour Operators. 2009 - 2010 Tourism Summary.

Kirkman, S.P., Bester, M.N., Hofmeyr, G.J.G., Jonker, F.C., Pistorius, P.A., Owen, and Strydom, N. (2004). Variation in the timing of the breeding haulout of female southern elephant seals at Marion Island. Austral. J. Zool. 52, 379–388.

Lambert G, Ardouin G, Sanak J. 1990. Atmospheric transport of trace elements toward Antartica. Tellus B 42: 76 – 82.

Lester, C.W., and Costa, D.P. (2006). Water conservation in fasting northern elephant seals (*Mirounga angustirostris*). J. Exp. Biol. 209, 4283–4294.

Ling, J.K., and Bryden, M.M. (1981). Southern elephant seal—Mirounga leonina. In "Handbook of Marine Mammals", (S.H. Ridgway, and R.J. Harrison, Eds), Vol. 2, pp. 297–328. Academic Press, London, Seals.

Mason RP, Sheu G. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochem Cycles* 16: 1-14.

McHuron, E. A., Peterson, S. H., Ackerman, J. T., Melin, S. R., Harris, J. D., & Costa, D. P. (2015). Effects of Age, Colony, and Sex on Mercury Concentrations in California Sea Lions. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 70(1), 46–55. doi:10.1007/s00244-015-0201-4.

Matias R, Guímaro H, Bustamante P, José Seco, N Chipev N.2022 Mercury biomagnification in an Antarctic food web of Antarctic Peninsula. Environmental Pollution, 304, pp.119199. doi:10.1016/j.envpol.2022.119199

McGinnis, S.M., and Schusterman, R.J. (1981). Northern elephant seal—Mirounga angustirostris. In "Handbook of Marine Mammals", (S.H. Ridgway, and R.J. Harrison, Eds), Vol. 2, pp. 229–350. Academic Press, London, Seals

Nriagu JO, Pacyna JM. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.

Pardo j, Nieto A 2016 Turismo en la Antártida: precisiones conceptuales, principios generales y perspectivas teóricas doi: 10.3989/estgeogr.20160.

Peterson, S. H., McHuron, E. A., Kennedy, S. N., Ackerman, J. T., Rea, L. D., Castellini, J. M., ... Costa, D. P. (2015). Evaluating Hair as a Predictor of Blood Mercury: The Influence of Ontogenetic Phase and Life History in Pinnipeds. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 70(1), 28–45. doi:10.1007/s00244-015-0174-3.

Peterson, S. H., Ackerman, J. T., Crocker, D. E., & Costa, D. P. (2018). Foraging and fasting can influence contaminant concentrations in animals: an example with mercury contamination in a free-ranging marine mammal. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 285(1872), 20172782. doi:10.1098/rspb.2017.2782

Sanvito, S., Galimberti, F., and Miller, E.H. (2007a). Having a big nose: Structure, ontogeny, and function of the elephant seal proboscis. Can. J. Zool. Rev. Can. Zool. 85, 207–220.

Sanvito, S., Galimberti, F., and Miller, E.H. (2007b). Vocal signaling of male southern elephant seals is honest but imprecise. Anim. Behav 73, 287–299

Shroeder WH, Anlauf KG, Barrie LA, LU JY, Steffen A, Schneeberger DR. 1998. Arctic springtime depletion of mercury. Nature. 394: 331 – 332.

Sladen WJ, Menzie CM, Reichel WL. 1963. DDT residues in Adelie penguins and a crabeater seal from Antarctica. Nature 210 : 670 – 673.

Smetacek, V., Nicol, S., 2005. Polar ocean ecosystems in a charging world. Nature 437,362-368.

Van den Hoff, J. (2001). Dispersal of southern elephant seals (Mirounga leonina) marked at Macquarie Island. Wildl. Res. 28, 413–418.

Vodopivez, C., Curtosi, A., 1998. Trace metals in some invertebrates, fishes and birds from Potter Cove, en: Wiencke, C., Ferreyra, G., Arntz, W., Rinaldi, C. (Eds). The Potter Cove Coastal Ecosystem, Antarctica. Ber Polarforsch, Bremerhaven, pp. 296 – 303.

.

Voegborlo, R.B., Matsuyama, A., Adimado, A.A., Akagi, H., 2010. Head hair total mercury and methylmercury levels in some Ghanaian individuals for the estimation of their exposure to mercury: preliminary studies. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 84, 34–38. https://doi.org/10.1007/s00128-009-9901-7

Walker CH, Hopkin SP, Sibly RM, Peakall DB. 2001. Principle of Ecotoxicology. Second Edition.

Wintle, N. J. P., Duffield, D. A., Barros Deceased, N. B., Jones, R. D., & Rice, J. M. (2011). Total mercury in stranded marine mammals from the Oregon and southern Washington coasts. Marine Mammal Science, 27(4), E268–E278. doi:10.1111/j.1748-7692.2010.00461.x

6. Apéndices y anexos

Tabla3.1 Resultados del Standard Reference Material

Tipo d	le Muestra	SRM 2702	% Recuperación	DORM 4	% Recuperación
Sedimento	Isla Barrientos	0.4576	102.28	ı	-
Sedimento	Isla Greenwich	0.4485	100.25	-	-
	Elefantera 1	0.4465	99.79	0.4138	100.93
Pelos	Elefantera 2	0.4406	98.47	0.4352	106.15
	Elefantera 3	0.4684	104.69	0.4486	109.41

Tabla3.2 Promedios de blancos obtenidos de lasdiferentes muestras			
7	Blanco		
Sedimento	Isla Barrientos	0.000	
	Isla Greenwich	0.000	
	Elefantera 1	0.000	
Pelos	Elefantera 2	0.000	
	Elefantera 3	0.000	

Tabla 4.1. Mercurio total en muestras de pelos de elefantes marinos

Estaciones de muestreo	N	HgT mg/Kg	DE
Elefantera 1	14	1,3968	0,4488
Elefantera 2	14	0,7417	0,3226
Elefantera 3	12	1,7132	1,6403

Tabla 4.2 Concentraciones de mercurio total reportadas por otros autores

Especie	Tejido	Promedio ± DE mg/Kg Mercurio Total	Referencia
Mirounga angustirostris	músculo	1.98 ± 2.365	Wintle et al 2011
Mirounga angustirostris	pelo	3.6 ± 0.8	Cossaboon et al 2015
Mirounga leonina	pelo	1.654 ± 0.734	Matias et al 2022
Mirounga angustirostris	pelo	(2.32 - 32.43)	Peterson et al 2016
Mirounga angustirostris	Sangre	0.593±0.11	Habran et al 2011
Mirounga leonina	higado	0.61	Cipro et al 2017